

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-24731

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和63年(1988)5月23日
B 01 D 39/20 D-8314-4D
// B 32 B 3/12 6617-4F

発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 セラミックハニカムフィルタの製造法

審 判 昭58-6386

⑯ 特 願 昭55-80107

⑰ 公 開 昭57-7215

⑱ 出 願 昭55(1980)6月16日

⑲ 昭57(1982)1月14日

⑳ 発 明 者 樋 口 昇 愛知県名古屋市天白区天白町八事字表山7番地313 八事
サンハイツ409号

㉑ 発 明 者 矢 野 晃 朗 愛知県名古屋市天白区天白町大字島田字植田前739番地
天白第二住宅5棟703号

㉒ 発 明 者 大 西 正 博 三重県桑名市大字額田704番地の7

㉓ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉔ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

審判の合議体 審判長 松 田 大 審判官 今 村 定 昭 審判官 松 本 悟

㉕ 参 考 文 献 特開 昭49-38266 (JP, A)

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 多数の貫通孔を有する多孔質セラミックハニカム構造体の所定の貫通孔の開口一端面が封じられていると共に残りの貫通孔の開口他端面が封じられているセラミックハニカムフィルタの製造法において、多孔質セラミックハニカム構造体の開口端面にフィルムを貼り、そのフィルムの所定部分に穴をあけ、次いでその穴より貫通孔に封じ材を導入し所定の貫通孔を封止することを特徴とするセラミックハニカムフィルタの製造法。

2 多数の貫通孔を有する多孔質セラミックハニカム構造体の所定の貫通孔の開口一端面が封じられていると共に残りの貫通孔の開口他端面が封じられているセラミックハニカムフィルタの製造法において、多孔質セラミックハニカム構造体の開口端面に所定の部分が穿孔されているフィルムを貼り、次いでその穴より貫通孔に封じ材を導入し所定の貫通孔を封止することを特徴とするセラミックハニカムフィルタの製造法。

3 フィルムが紙、樹脂を含浸させた紙、または有機高分子フィルムである特許請求の範囲第1項あるいは第2項のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタの製造法。

4 封じ材がダイラタンシーを有するものである

特許請求の範囲第1項あるいは第2項のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタの製造法。

5 封じ材がセラミック原料にバインダーと可塑性とを加え混練した坯土またはアルミナセメントである特許請求の範囲第1項あるいは第2項のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタの製造法。

6 バインダーがセルロース誘導体および/または多価アルコールである特許請求の範囲第5項記載のセラミックハニカムフィルタの製造法。

7 封じ材の導入が圧入、振動充填および/またはデイツピングである特許請求の範囲第1項あるいは第2項のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタの製造法。

15 発明の詳細な説明

本発明は自動車の内燃・外燃機関、工業炉等から排出されるガスの浄化に用いられるセラミックハニカムフィルタの製造法に関するものである。

従来、フィルタには吸着材等の種々の充填材を介装したもの、スチールウール、セラミックファイバー、多孔質磁器等を用いたものであるが、微粒子を除去するためには、目の細かいものを用いなければ捕集効率が上がらず逆にこのことは高い濾過速度が要求される場合、圧力損失が増大する

欠点があつた。

また、従来のフィルタはその構造がシート状、板状あるいは円筒状が普通採用されており、フィルタ面積を大きくするために波型構造、二重円筒状構造にすることがあるが、いずれにせよ単位体積当りのフィルタ面積には限界があり、圧力損失を減少するにはフィルタ容積を大きくする必要があつて小型化することは不可能であつた。

一方、セラミックハニカム構造体は、最近自動車排ガス浄化用触媒担体、ガスタービン用熱交換体等に広く利用されており、円形、三角形、四角形、六角形、波形等一定形状の貫通孔が均一に多数分布し、かつそれらの貫通孔は互いに平行で直線的になつているため、ガス流の圧力損失が非常に小さく、単位体積当りの表面積が大きく、しかも貫通孔は薄い壁で構成されているので小さな熱量でヒートアップが容易に行なえる等の利点において注目されてきた。

しかしながら、このようなセラミックハニカム構造体の用途はその多数の貫通孔を形成する薄い隔壁にガスを流通せしめ、その隔壁上にコーティングされた触媒とガスとを反応させ排ガス中の一酸化炭酸 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素化合物 (NO_x) 等の有害なガスを分解する機能に限られていた。

セラミックハニカム構造体の製造法には種々の方法があり、例えば、有機多孔質シートにセラミック泥漿を含浸させてハニカム構造体をつくりこれを焼成して得るペーパーディッピング法、所定形状の多数のパイプを結束させて得るパイプ結束法、所定形状の多数のスリットをもつダイスより押出す一体押出法およびプレス法等がある。

セラミックハニカム構造体の製造法を押出法を例にあげて更に詳しく説明すると、アルミナ、シリカ、ムライト、シリコンカーバイド、シリコンナイトライドおよび／またはコージエライト等のセラミック原料粉末に有機バインダー、可塑剤を加えて混練してセラミック原料を主成分とする調合物をつくり、次いで貫通孔の断面形状が三角形、四角形、六角形等の多角形および円形、楕円形等の所定の形状を構成するような多数のスリットからなるダイスを用いて、前記調合物を押出成形し、乾燥した後焼成して、多孔質セラミックハニカム構造体を得る方法である。

このようなセラミックハニカム構造体の薄い壁厚および単位体積当りの表面積が格段に大きい点に注目して、フィルタとしての用途が考えられる。すなわち、多孔質セラミック材料からなる多数の貫通孔を有するハニカム構造の1個おきの所定の貫通孔の一端面を市松模様状に封ずるとともに、残りの貫通孔の他端面を封ずることによつてフィルタの厚さを従来のセラミックフィルタと比較して非常に薄く、しかもフィルタ有効面積を構造的に大きく得ることができるので、微粒子の除去を目的とした圧力損失が小さい小型のセラミックフィルタを提供することができる。

本発明はこのような圧力損失が小さい小型のセラミックハニカムフィルタの製造法を提供するもので、第1の発明は、多数の貫通孔を有する多孔質セラミックハニカム構造体の所定の貫通孔の開口一端面が封じられていると共に残りの貫通孔の開口他端面が封じられているセラミックハニカムフィルタの製造法において、多孔質セラミックハニカム構造体の開口端面にフィルムを貼り、そのフィルムの所定部分に穴をあけ、次いでその穴より貫通孔に封じ材を導入し所定の貫通孔を封止するセラミックハニカムフィルタの製造法であり、第2の発明は、多数の貫通孔を有する多孔質セラミックハニカム構造体の所定の貫通孔の開口一端面が封じられていると共に残りの貫通孔の開口他端面が封じられているセラミックハニカムフィルタの製造法において、多孔質セラミックハニカム構造体の開口端面に所定の部分が穿孔されているフィルムを貼り、次いでその穴より貫通孔に封じ材を導入し所定の貫通孔を封止するセラミックハニカムフィルタの製造法である。

本発明の詳細を図面を参照して説明する。

第1図および第2図に示すような多孔質セラミック隔壁3により形成された多数の貫通孔2を有するセラミックハニカム構造体1の一方の開口端面にフィルムを貼りつける。

このフィルムは、次の工程で封じ材を導入する際、破損しない程度の強度を有し、かつ焼成により焼失するか、または簡単に剥がすことができる特性を有していることが必要である。フィルムの材質としては紙、樹脂を含浸させた紙、またはポリエステルやビニール等の有機高分子フィルムが好ましい。フィルムはセラミックハニカム構造体

5

の開口端面全てに密着することが好ましく、片面に粘着性樹脂を含浸した紙をその開口端面に押し付け密着して貼り付けることが好ましい。

セラミックハニカム構造体の貫通孔の形状は第1図および第2図に示される四角形に限定されるものではなく、その他の形状が必要に応じて採用される。また、セラミックハニカム構造体は後で説明する封じ材の種類に応じて、焼成品あるいは未焼成品が採用される。

次に第5図に示すように所定の封じられる貫通孔2の開口部分2aに相当するフィルムの部分を穿孔する。穿孔方法としては第6図に示すように、封じ部分にあわせて針5を備えた針治具6をフィルムに押しあてて穴明けをしたり、図示しないが穿孔部分に相当するピッチを有する歯車をフィルム上で転動させることにより穿孔したり、ナイフでフィルムをカットして穿孔する方法等がとられる。

穴の位置は穴明けする貫通孔部内であれば任意の位置にあけてよく、穴の大きさは貫通孔と同等ないし多少小さくてもよい。

このようにフィルムをセラミックハニカム構造体に貼りつけてからそのフィルムを穿孔する第1の発明は、貫通孔が微小な場合や、成形あるいは焼成歪を有している場合や、あるいは種々の形状あるいは構造を備えているセラミックハニカム構造体に特に有用である。

セラミックハニカム構造体の貫通孔が比較的大きく、しかも形状あるいは構造が比較的一定の場合には第2の発明が適している。

すなわち、第1の発明と同材質のフィルムの、セラミックハニカム構造体の所定の封じられる貫通孔に相当する部分を予め穿孔する。次いでそのフィルムをセラミックハニカム構造体の開口端面に貼るのである。

次に、第4図、第5図あるいは第7図に示すように、フィルムの穿孔されている穴より、セラミックハニカム構造体の貫通孔2に封じ材9を導入して、所定の貫通孔の開口部側を封止する。

封じ材はダイラタンシー (dilatancy) を有するセラミック原料にバインダーと可塑剤を加え混練した坯土あるいはアルミナセメント混練物が用いられる。ここでダイラタンシーとは粒子間の空間の増加により形状の変化が生じたとき容積が増

6

加する特性、すなわち粘稠な懸濁物が外力の影響によつて固化する性質を云う。

封じ材がダイラタンシーを有している必要性は、封じ材を加圧して貫通孔導入する際、坯土あるいはセメント混練物等の封じ材が流動性を失い、封じ材の先端部分が半球状になって貫通孔中へ導入され、均一に貫通孔の形状に沿ってほぼ完全な充填状態となり、封止する貫通孔全体にわたって均一な深さに封じることができるからである。また、封じ材がダイラタンシーを有しているため、圧入の際、穴の大きさが貫通孔の大きさに比べ多少小さくても加圧によりフィルムの穴明け部分を押し拡げて入りこみ貫通孔に密着して封じることができる。

他方、封じ材がチクソトロピーを有する場合は加圧とともに封じ材の流動性がよくなりフィルムの穴明け部分を押し拡げることなく、封じ材の先端部が尖つたまま貫通孔内部に深く入りこみ、また貫通孔内壁、すなわち隔壁への密着強度も小さく、剥落するので好ましくない。

封じ材の材質の一例をあげるとコージェライト系、ムライト系が使用できる。コージェライト系の組成の一例をあげるとコージェライト粉末100重量部に対して、メチールセルロース0.5~2.0重量部、グリセリン5~15重量部のバインダーを添加し、可塑剤として水を25~35重量部加えて混練し、坯土状にしたものがよい。また、ムライト系のものとしては、ムライト原料粉末100重量部に対して、メチールセルロース0.5~2.0重量部、ポリビニールアルコール5~15重量部のバインダーを添加し、可塑剤として水を25~35重量部加えて混練し、坯土状にしたものがよい。これらのものはいずれもダイラタンシー特性を有している。

封じ材をフィルムの穴より貫通孔に導入する方法として圧入法が採用される。圧入法としては、第7図に示すように、セラミックハニカム構造体1の外径より若干大きい内径を有しかつ一端が閉じているシリンダー7に、封じ材の導入用の穴を有するフィルムを上面側にしてセラミックハニカム構造体1を入れ、次いでそのフィルム面上に封じ材9を入れた後ピストン8によりその封じ材9を加圧してセラミックハニカム構造体1の貫通孔2内に導入する方法である。圧力はフィルムが破損なく、かつ封じ材の深さが均一にするため5

7

~50kg/cm²が好ましい。

封じ材が高粘度の場合には、封じ材で封じない貫通孔に相当するフィルム部分を他の材料で補強してフィルムが破損しないようにして、高い圧力を適用すればよい。また、フィルムを補強せずに
5 行う方法としては、セラミックハニカム構造体の開口端面に貼られたフィルムの穿孔において、封じない貫通孔に相当する部分を穿孔するか、封じない貫通孔に相当する部分が穿孔されているフィルムをセラミックハニカム構造体の開口端面に貼
10 った後、エポキシ樹脂等をデイツピング法でフィルムの穴よりセラミックハニカム構造体の貫通孔内へ導入硬化させた後、フィルムをはがし、封じ材を高い圧力で導入する方法もとる得る。

また一方、封じ材が粘稠性の場合には、セラミックハニカム構造体のフィルム側を封じ材に浸漬して封じ材を貫通孔内へ導入する、所謂デイツピング法が好ましい。

また、焼成済みのセラミックハニカム構造体を封じる場合には、封じ材としてアルミナセメント混練物等を用いられるがこの場合には、ダイラタンシー特性が高いため前記の加圧法を採用すると加圧により粘性が大きくなり貫通孔の充分な深さまで導入できないので、この場合には第8図に示すように、セラミックハニカム構造体1をアルミ
20 ナセメント混練物等の封じ材9を入れた受皿10内に浸漬し、バイブレーター11により振動を与えて貫通孔内へ封じ材を導入する方法が望ましい。

アルミナセメント系を封じ材とする組成の一例としては、アルミナセメント100重量部に対してムライトまたはシヤモット粉末50~300重量部と水25~40重量部加えたものが適用できる。

このようにして貫通孔が封じ材が導入されたセラミックハニカム構造体は、次に封じ材の種類に応じた処理をする。すなわち、セラミック系の封じ材の場合には、800~1400℃の温度で焼成してフィルムまたは樹脂を焼失するとともに封じ材を焼結してセラミックハニカム構造体の所定の貫通孔の開口端部を封止したセラミックハニカムフ
35 イルタを得ることができる。また、アルミナセメント系の混練物が封じ材の場合には、温度50~60℃、湿度80~90%の条件下に2~4時間放置して封じ材を硬化させた後、フィルムをはがしてセラミックハニカムフィルタを得る。

8

このようにして得られたセラミックハニカムフィルタの効果を第5図により説明する。セラミックハニカムフィルタは図示しないが自動車の内燃機関あるいは工業用炉等の排気系の含塵ガス流に
5 対して貫通孔2の方向が平行になるようにセットされ、ガス導入側端面の開口部2aよりフィルタに流入したガス流は、貫通孔の封じ物4により他端面が封じられているために貫通孔を形成している薄い多孔質セラミック隔壁3を通過してガス排
10 出側が開口している隣接貫通孔に移り、開口部2bより排出させる。すなわち、貫通孔2を形成している薄い多孔質セラミック隔壁3がフィルタの役目をして、ガス中の浮遊微粒子を濾過する効果をもつのである。

以下に本発明の実施例について述べる。

実施例 1

直径120mm、長さ150mm、貫通孔の隔壁の厚さ0.30mm、1平行インチ当りの貫通孔数200個のコージエライト質ハニカムについて、第3図に示すように市松模様
20 に両端を封じたハニカム型フィルタの製造法を示す。

まずセラミックハニカム構造体の焼成品の開口端面に、片面に粘着性樹脂を含浸させた紙よりなるフィルムを押し付け全面に密着して貼りつけた。次に市松模様になるように封じたい貫通孔にあわせ、針治具をフィルムにあて穴を明けた。

封じ材は、コージエライト原料の105μ篩を通過した粉碎物の100重量部にメチルセルロース1重量部、グリセリン10重量部と水33重量部とを混練し
30 練し坯土状にしたものを用いた。次いで穴明けしたセラミックハニカム構造体を、第7図に示すような直径126mmのシリンダー7内に入れ、その上に封じ材9を置いて上からピストン8で30kg/cm²の荷重をかけ貫通孔内に封じ材を導入した。同様の操作を他端面についても行い、封じ材を貫通孔内に導入した後該セラミックハニカム構造体を最高温度1400℃で2時間保持して焼成した。

得られたセラミックハニカムフィルタは、目封じ部分の端面からの深さが8±3mmの範囲にあつて封じ材は貫通孔内にはほぼ完全に充填されており封じ部からのガスのリークはなかつた。また、常温の空気を流して圧力損失を測定した結果、2
40 ml/minで60mm水柱でありフィルタ面積は約15500cm²であつた。

実施例 2

直径120mm、長さ150mm、貫通孔の隔壁の厚さ0.40mm、1平方インチ当りの貫通孔数約100個のムライト質ハニカムの未焼成乾燥品の開口端面の片面に粘着性樹脂を付着したポリエステルよりなるフィルムを貼けつけた。次に市松模様になるように封じたい貫通孔部分のフィルムに鋭利な刃物で切込みを入れた。封じ材はハニカム構造体にあわせ、ムライト粉末の44 μ 篩通過物100重量部に対してメチルセルローズ1重量部、ポリビニルアルコール8重量部および水30重量部を混練し坯土状のものを調整した。次いで、前記実施例1と同様な方法により、セラミックハニカムフィルタを得た。得られたセラミックハニカムフィルタは、目封じ部分の端面からの深さが 8 ± 3 mmの範囲にあつて封じ材は貫通孔内にほぼ完全に充填されており、封じ部からのガスのリークはなかつた。また、常温の空気を流して圧力損失を測定した結果、2 ml/minで60mm水柱でありフィルタ面積は約11000cm²であつた。

実施例 3

直径120mm、長さ150mm、貫通孔の隔壁の厚さ0.30mm、1平方インチ当りの貫通孔数200個のコーゼライト質ハニカム構造体の焼成品の開口端面に、片面に粘着性樹脂を含浸させた紙のフィルムを貼りつけた。次に市松模様になるように封じたい貫通孔にあわせ、針をフィルムにあて穴を開けた。次いでセラミックハニカム構造体のフィルム面側を、第8図に示すように封じ材が入っている受皿10の中へ浸漬しパイプレーター11で封じ材を振動させて貫通孔2内に導入した。封じ材は市販のアルミナセメントとムライト粉碎物を1:1の重量比で調合したセラミック原料100重量部に対して水を33重量部加えて混練した坯土状のも

のをを用いた。この封じ材は、前記第1、2の実施例に用いた封じ材よりダイラタンシー特性が大きくそのため封じ材の加圧のみでは貫通孔内への導入は不充分であつたが、振動を利用することによつて所要の封じ材導入ができた。次いで封じ材が導入されたセラミックハニカム構造体を温度55℃、湿度90%で2時間硬化室にて放置した後、フィルムをはがして第3図、第4図に示すようなセラミックハニカムフィルタを得た。このフィルタは封じ部4の深さが 10 ± 4 mmで、封じ材は貫通孔内に完全に充填されており、その封じ部からのガスのリークがなかつた。また、常温の空気を流して圧力損失を測定した結果、2 ml/minで70mm水柱でありフィルタ面積は約15000cm²であつた。

実施例 4

直径120mm、長さ120mm、貫通孔の隔壁の厚さ0.40mm、1平方インチ当りの貫通孔数約100個のコーゼライト質ハニカム構造体の焼成品の開口端面に、片面に粘着性樹脂を含浸させた紙のフィルムを貼りつけた。次に市松模様になるように封じたい貫通孔のピッチにあわせて作成した歯車をフィルム上に転動させてフィルムに穴を開けた。次いで封じ材としてムライト粉末100重量部にでんぶん糊20重量部加えて混練し坯土状にしたものを、第1の実施例と同様に10kg/cm²の圧力を加圧して封じ材を貫通孔内に導入後、1300℃、2時間焼成してセラミックハニカムフィルタを得た。このフィルタは目封じ深さが端面より70~120mmの範囲まで広がっており、かつその隔壁への密着性が弱く、ガスのリークが大きく、部分的に封じ物が貫通孔から容易に脱落しフィルタとしての機能をもつものは得られなかつた。

本発明によるセラミックハニカムフィルタの実施例の結果を第1表にまとめて示す。

第 1 表 実 施 例

実施例	ハニカム構造体の材質	封じ材の材質	バインダーの種類	圧入条件	焼成有無	目封じ結果		
						深さmm	リーク	封じ状態の評価
1	コーゼライト	コーゼライト	メチルセルローズ+グリセリン	圧入法	有	8 \pm 3	無	○
2	ムライト	ムライト	メチルセルローズ+PVA	圧入法	有	8 \pm 3	無	○

実施例	ハニカム構造体の材質	封じ材の材質	バインダーの種類	圧入条件	焼成有無	目封じ結果		
						深さ mm	リーク	封じ状態の評価
3	コーゼライト	アルミナセメント+ムライト	—	振動法	無	10±4	無	○
4	コーゼライト	ムライト	でんぶん糊	ピストン圧入	有	70~120	有	×

以上の実施例より明らかなように本発明のセラミックスハニカムフィルタの製造法は、多孔質の隔壁、すなわちフィルタ部分を有するセラミックスハニカム構造体に、簡単なフィルムの貼りつけ工程、そのフィルムの穿孔作業、封じ材の導入工程およびその硬化もしくは焼結工程を適用することによって、圧力損失が小さい小型のセラミックスハニカムフィルタを得ることができ、しかも封じ部がセラミックスハニカム構造体と同様な高温耐熱性を有しているため、ディーゼルエンジンその他の内燃機関の高温排気中の微粉炭塵の除去等に極めて有効であり、またCO、HC、NO_x等を除去する触媒を担持したセラミックスハニカム触媒の排気入口前に配置することにより、セラミックスハニカム触媒の目詰りを防止し、フィルタ作用により捕集されたカーボンドスト等の微粒子は排気ガス

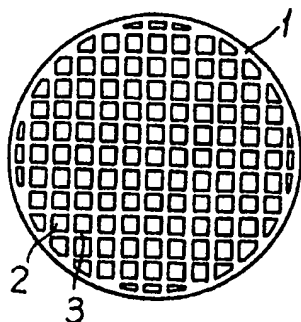
等の利点があり、産業上有用である。

図面の簡単な説明

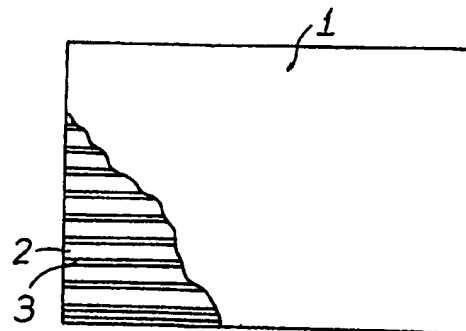
第1図はセラミックスハニカム構造体の一例を示す正面図、第2図は第1図の一部切欠き側面図、第3図は本発明の製造法によって得られるセラミックスハニカムフィルタの一例を示す正面図、第4図は第3図の一部切欠き側面図、第5図は本発明のセラミックスハニカムフィルタの説明図、第6図は本発明の製造法に用いられる針治具による孔明けの概略説明図、第7図は本発明の製造法に用いられる封じ材のピストン圧入の概略説明図、第8図は本発明の製造法に用いられる封じ材の振動充填の概略説明図である。

1……セラミックスハニカム構造体、2、2a、2b……貫通孔、3……多孔質セラミックス隔壁、4……貫通孔の封じ物、5……針、6……針治具、7……シリンダー、8……ピストン、9……封じ材、10……封じ材の受皿、11……パイプ、12……バネ。

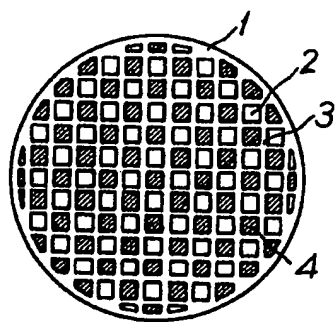
第1図



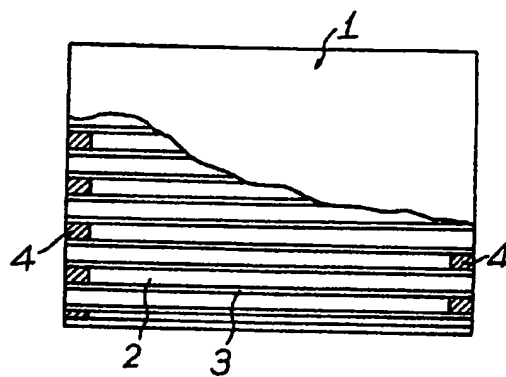
第2図



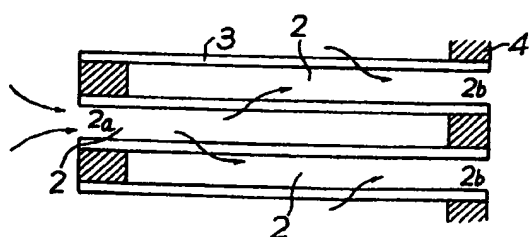
第3図



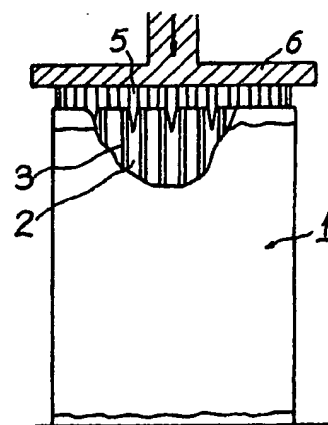
第4図



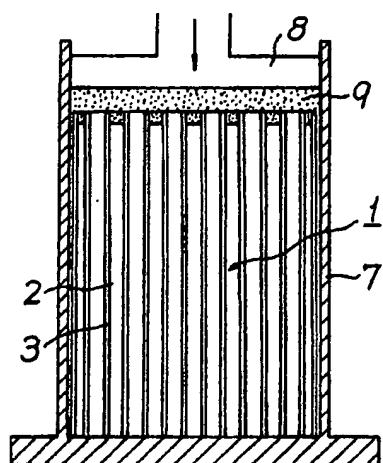
第5図



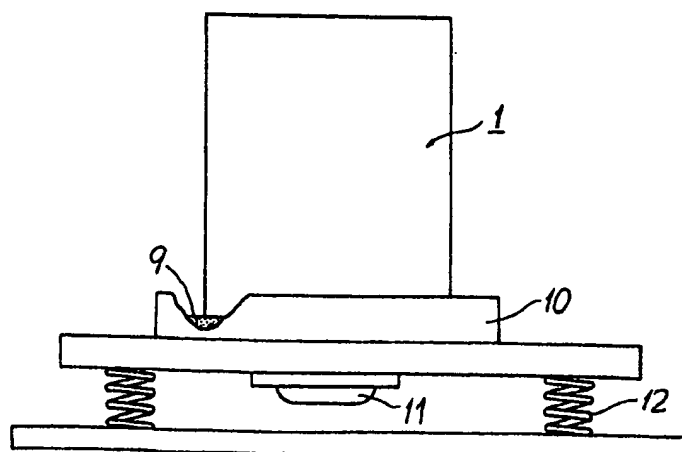
第6図



第7図



第8図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.